

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-350117

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04 31/042		7376-4M 7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	F R

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-142313
(22) 出願日 平成5年(1993)6月14日

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 山田 聡
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内
(72) 発明者 森 隆弘
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内
(72) 発明者 糸山 誠紀
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

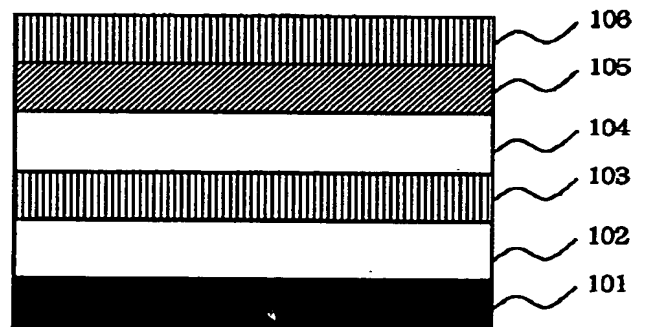
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池モジュール

(57) 【要約】

【目的】 透明性、耐スクラッチ性、耐候性、難燃性に優れた太陽電池モジュールの表面被覆材を提供する。

【構成】 太陽電池モジュールの表面被覆材の最表面を三フッ化塩化エチレンービニル共重合体106により被覆し、三フッ化塩化エチレンービニル共重合体106の下部の表面被覆材中に硬質フィルム105を有する構成とする。硬質フィルム105及び三フッ化塩化エチレンービニル共重合体106は積層され充填材104により光起電力素子103に接着されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光変換部材としての半導体光活性層を、少なくとも一層有する光起電力素子からなる太陽電池モジュールにおいて、少なくとも光入射面側の表面被覆材の最表面が三フッ化塩化エチレンービニル共重合体よりなることを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項2】 前記半導体光活性層が非晶質半導体薄膜であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項3】 前記非晶質半導体薄膜がアモルファスシリコンであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の太陽電池モジュール。

【請求項4】 前記表面被覆材が硬質フィルム上に三フッ化塩化エチレンービニル共重合体が積層され充填材により接着されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項5】 前記硬質フィルムが、熱変形温度が70度以上の樹脂よりなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項6】 前記硬質フィルムがアクリル、ポリカーボネートあるいはポリエステル樹脂よりなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項7】 前記充填材がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項8】 前記三フッ化塩化エチレンービニル共重合体の表面硬度が鉛筆硬度で2H～4Hであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項9】 前記三フッ化塩化エチレンービニル共重合体に無機化合物からなる紫外線吸収剤を添加することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、太陽電池モジュールに係わり、特に、導電性基板上に光変換部材としての半導体光活性層と透明導電層が形成された太陽電池モジュールの表面被覆に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題に対する意識の高まりが、世界的に広がりを見せているが、中でも、CO₂排出に伴う地球の温暖化現象に対する危機感は深刻で、クリーンなエネルギーの開発と安定した供給は緊迫した大きな課題である。太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源として最も期待のもてるものの一つである。太陽電池には様々な形態がある。代表的なものを例示すると、①結晶シリコン太陽電池、②多結晶シリコン太陽電池、③アモルファス

シリコン太陽電池、④銅インジウムセレンナイド太陽電池、⑤化合物半導体太陽電池等がある。この中でも、薄膜結晶シリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池及びアモルファスシリコン太陽電池は比較的、低コストで大面積化が可能のため、最近では各方面で活発に研究開発が進められている。

【0003】 更に、これらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、その上に透明導電層を形成したアモルファスシリコン太陽電池は、軽量でかつ耐衝撃性に優れ、可塑性に富んでいるので、将来のモジュール形態として有望視されている。ただ、ガラス基板上にシリコンを堆積する場合と異なり、光入射側表面を透明な被覆材で覆い、太陽電池を保護する必要がある。

【0004】 従来は、表面被覆材としてガラスやフッ素樹脂等の耐候性の高い樹脂が用いられてきた。図3は、このような太陽電池モジュールの例である。図3に於いて、304はガラスまたは高耐候性樹脂層、303は充填材層、302は太陽電池、301は絶縁体層である。これらの太陽電池モジュールの表面保護に用いる被覆材の条件としては、耐候性が高いこと、防湿性が高いこと、保護能力が高いこと等が挙げられる。

【0005】 上記の被覆材の条件に対して、特公平4-76229号公報では基板と基板上に形成されたCdS/CdTe型太陽電池においてパーフロロアルキレン基と活性水素を含む樹脂の誘導体を成分とする保護膜に関する開示がなされている。パーフロロアルキレン基と活性水素を含む樹脂としてはルミフロン（旭硝子株式会社製）が挙げられている。前記公報によれば、ルミフロンは分子中にパーフロロアルキレン基とペンダントな活性水素、より詳しくはOH基を持っており、通常は数平均分子量2万から8万の含フッ素ポリマーで、メラミンやイソシアネート基を持つ化合物と反応して、ここで誘導体と称する架橋ポリマーを生じる。さらに前記公報は実施例の説明で上記ルミフロンをイソシアネートあるいはレゾール型フェノール樹脂で架橋し、耐湿性が優れた保護膜を得ることも開示している。

【0006】 上記公報で開示されている被覆方法は太陽電池モジュールの最表面に位置する必要がある。すなわち、上記架橋剤を混合した後の樹脂のポットライフは一般には短く、実際にはブロッキング剤によりイソシアネートを保護し、ポットライフを長くしているのが実状である。ところが、上記樹脂上に表面フィルムを積層するような被覆材構造を採用すると、樹脂架橋時にブロッキング剤が解離、揮発できず架橋反応が進行しないといった問題が生じる。一方、樹脂を架橋後に表面フィルムを積層しようとしても、粘着性、接着性のない架橋物のため積層は困難である。また、架橋剤がメラミンの場合には有効なブロッキング剤は知られていない。したがって、上記樹脂は太陽電池モジュールの最表面に使用することが必要となる。ところが、上記樹脂の表面硬度は低

く、一般に鉛筆硬度でB～H程度である。このような表面硬度では屋外の砂やゴミ等で容易に傷がつき、この傷に汚れあるいはゴミが蓄積し、太陽光の遮蔽の原因となる。あるいは、上記樹脂の積層の仕方にも関わるが、塗料の単純な塗布ではピンホールあるいはゴミの抱き込みが生じやすく、光起電力素子へ水分あるいは酸素が浸入しやすい。このように耐候性、耐湿性を高い水準で両立できる有機材料による表面被覆材は知られていない。

【0007】上記の黄変、吸湿を解決するにはガラスによる被覆が最も優れている。そのためガラスによる太陽電池の封止はこれまで数多く行われてきた。しかし、ガラスによる被覆は可塑性、耐衝撃性、軽量化、低コスト化の点で問題がある。

【0008】また、保護能力に関しては、太陽電池モジュール自体の性能保持のためであると同時に、今後太陽電池発電の普及に伴って安全性の確保といった点においても重要である。この表面被覆材の保護能力が充分であるかを試験する「引っかかり試験」がある。この試験は、図13に示す鋼鉄製の刃を持った試験機を速度152.4mm/秒で、907gの荷重を加えながら太陽電池表面を動かすものである。この試験の合格判定としては、その後に電気的な試験を課した後、その太陽電池の電気的特性に問題がなければ合格とされる。

【0009】特開昭59-56776号公報では、軟化点が120℃以上、且つ光学的透明性に優れるプラスチックシート（又はフィルム）に軟化点が120℃以下のポリアクリル系樹脂層を形成してなる複合シートと、軟化点が120℃以下のポリアクリル系樹脂シート単独又は該樹脂シートと防湿フィルムとの積層シートとを用意し、両樹脂面間に太陽電池素子を介在して加熱加圧し、少なくとも一方のアクリル系樹脂を溶融又は軟化せしめて、前記素子を封入することを特徴とする太陽電池モジュールの製法が開示されている。前記公報では、プラスチックシート（又はフィルム）としては、軟化点が120℃以上で且つ光学的透明性を有するプラスチック物質からなるものであれば、特に制限されないが、ポリカーボネートシート又はフィルム、ポリアミド系シート又はフィルム、硬質ポリ塩化ビニル系シート又はフィルム、ポリフロロエチレン系シート又はフィルム等が挙げられている。これらの厚みは約50～800μmの範囲が推奨されている。また該シート又はフィルムの表面には耐スクラック性向上のために、シリコン、フッ化マグネシウムの如き材料を用いて処理しても良いことも開示されている。

【0010】例えば、硬質フィルムとしてポリカーボネートフィルムを用い、表面コート材としてシリコンあるいはフッ化マグネシウムを採用しても、耐候性に問題が残されたままである。すなわち、上記表面コート材ではポリカーボネートを着色劣化する紫外線をカットできない。したがって、太陽電池モジュールに用いる硬質フィ

ルムの耐候性に関する開示がない。

【0011】上記の材料を圧着する方法としては、301の充填材層に熱可塑性樹脂を用い、表面被覆材、光起電力素子、裏面被覆材を積層し、真空吸引して加熱するラミネーション方法が一般的である。

【0012】しかしながら、上記表面被覆材は、ガラスを用いた場合、前述の「引っかかり試験」には合格するものの重量が重くなり、コストの上昇をまねく。また、フッ素樹脂を用いた場合、フッ素樹脂の硬度が小さく、充填材の厚さを充分にとらない限り前述の「引っかかり試験」に合格することはできない。さらに、引っかかり試験に合格するために充填材の厚さを大きくした場合、太陽電池モジュールが燃え易くなることも考えられ、屋根材等に使用することができなくなる。これを解決するためには、フッ素樹脂に変わる、より硬度の大きい被覆剤を用いれば良いわけだが、現在のところ、耐候性と撥水性の双方を兼ね備えた材料でフッ素樹脂を上回る性能を持つものは、見いだされていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記欠点を解決するために、耐候性に富み、太陽電池モジュールの長期的な性能劣化を最小限に抑え、より安全な太陽電池モジュールの表面被覆材を提供し、太陽電池モジュールを安価で安定的に供給することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、光変換部材としての半導体光活性層を、少なくとも一層有する光起電力素子からなる太陽電池モジュールにおいて、少なくとも光入射面側の表面被覆材の最表面が三フッ化塩化エチレンービニル共重合体よりなることを特徴とする太陽電池モジュールにある。

【0015】

【作用】本発明によれば、以下の作用が期待できる。

【0016】光入射面側の表面被覆材の最表面が三フッ化塩化エチレンービニル共重合体を用いることにより、

(1) 耐候性の優れた表面被覆材が得られる。すなわち、太陽電池モジュールで最も耐候性が要求される部分にフッ素樹脂を用いることで最表面の耐候性は十分なものとなる。しかも、三フッ化塩化エチレンービニル共重合体は他の樹脂とは異なり、添加剤との相溶性があり、被膜形成温度が低いため有機系の添加剤が被膜形成時に揮発あるいは分解することが少ない。したがって、最表面に紫外線吸収剤を添加することで下部の被覆材の耐候性を改善することが可能である。

【0017】表面被覆材を充填材、硬質フィルムおよび三フッ化塩化エチレンービニル共重合体の順に積層することにより、(2) スクラッチ耐荷重の優れた表面被覆材が得られる。すなわち、表面被覆材の中間に硬質フィルムを用いることにより、スクラッチ耐荷重が保証される。さらに、充填材を用いて、凹凸を有する光起電力素

子であっても、表面被覆材で空隙を有しない表面被覆材が得られる。

【0018】無機化合物からなる紫外線吸収剤を三フッ化塩化エチレンービニル共重合体に添加することにより、(3)紫外線吸収の効果を長期的に保持することが可能となり被覆材の長期にわたる耐候性の保持が可能となる。

【0019】

【実施態様例】図1に本発明の太陽電池モジュールの概略構成図を示す。図1の太陽電池モジュールは、絶縁体層101、太陽電池103、充填材102および104、硬質フィルム層105、最表面の三フッ化塩化エチレンービニル共重合体106によって構成される。外部からの光は、最表面106から入射し、硬質フィルム105および充填材104を通り、太陽電池103に到達し起電力が生ずる。

【0020】(裏面絶縁フィルム)裏面絶縁フィルム101は導電性の基板を持つ光起電力素子の場合、より絶縁を完全とするものである。裏面絶縁フィルムとしては、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン等が挙げられる。

【0021】(裏面充填剤)裏面に用いられる充填材は、接着力と、耐候性、凹凸の充填能力が求められるが不透明であっても良い。具体的な材料としては、フッ素樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリビニルブチラル(PVB)、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0022】これらの樹脂には耐熱性を高めるために、架橋剤、熱酸化防止剤、光安定性のためには紫外線吸収剤や光酸化防止剤を添加することも可能である。

【0023】(光起電力素子)本発明に於ける光起電力素子102は、少なくとも、導電性基板上に、光変換部材としての半導体光活性層が形成されたものである。その概略構成図例は図2に示す通りであり、導電性基板201、裏面反射層202、半導体光活性層203、透明導電層204および集電電極205で構成される。

【0024】導電性基板201は光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。材料としては、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ銅板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックス等がある。

【0025】上記導電性基板201上には裏面反射層202として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。金属層には、例えば、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni等が用いられ、金属酸化物層には、例えば、ZnO、TiO₂、SnO₂等が用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等がある。

【0026】半導体光活性層203は光電変換を行う部分で、具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコン、あるいはCuInSe₂、CuInS₂、GaAs、CdS/Cu₂S、CdS/CdTe、CdS/InP、CdTe/Cu₂Teをはじめとする化合物半導体等が挙げられる。上記半導体光活性層の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化非晶質シリコンの熱処理、アモルファスシリコンの場合はシランガス等を原料とするプラズマCVD、化合物半導体の場合はイオンプレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、電析法等がある。

【0027】透明導電層204は光起電力素子の上部電極の役目を果たしている。用いる材料としては、例えば、In₂O₃、SnO₂、In₂O₃-SnO₂(ITO)、ZnO、TiO₂、Cd₂SnO₄、高濃度不純物ドーブした結晶性半導体層等がある。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、スパッタ法、スプレー法、CVD法、不純物拡散法等がある。

【0028】透明導電層の上には電流を効率よく集電するために、格子状の集電電極205(グリッド)を設けてもよい。集電電極205の具体的な材料としては、例えば、微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボン等をバインダーポリマーに分散した導電性ペースト等が挙げられる。バインダーポリマーとしては、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノール等の樹脂が挙げられる。導電性ペーストの他に集電電極205の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極のネガパターンのマスクを形成した後メッキする方法等が挙げられる。

【0029】最後に起電力を取り出すために出力端子206を導電性基体と集電電極に取り付ける。導電性基体へは銅タブ等の金属体をスポット溶接や半田で接合する方法がとられ、集電電極へは金属体を導電性接着剤や半田207によって電気的に接続する方法がとられる。なお集電電極に取り付ける際、出力端子が導電性基板や半導体層と接触して短絡するのを防ぐために絶縁体208を設けることが望ましい。

【0030】上記の手法で作成した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列か並列に接続される。また、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

【0031】(光入射面側充填材)光入射面側充填材104は透明であり、光起電力素子103と硬質フィルム105との接着力が要求される。また太陽電池103上の凹凸を充填し硬質フィルム105の平滑性を保持する

役割も果たすため、熱可塑性であることが重要である。さらには光起電力素子の保護という観点からある程度耐スクラッチ性、および衝撃吸収性に優れていることが好ましい。具体的な材料としては、フッ素樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が挙げられるが、特に光入射側の充填材としては耐候性を考えるとフッ素樹脂を用いることが望ましい。例えば、三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体を挙げることができる。

【0032】三フッ化塩化エチレンの共重合モノマーとしては、ビニルエーテルモノマーとビニルエステルモノマーに大別される。ビニルエーテルモノマーの側鎖としては、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、2ブチル、タチャリーブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル基等が挙げられる。三フッ化塩化エチレン-ビニルとの共重合の場合は重合前のモノマーの仕込量に係わらず、ほぼ交合共重合されることが知られている。したがって、共重合の可とう性を得るためにはブチル基以上の長鎖のアルキル基かシクロヘキシル基のような立体障害の大きい側鎖が効果的である。可とう性と同時に光起電力素子あるいは表面フィルムとの密着性が要求される場合にはビニルエステルモノマーを共重合することが望ましい。ビニルエステルモノマーの側鎖としては上記ビニルエーテルモノマーと同様のアルキル基が使用できる。

【0033】また、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂の混合物も有効である。ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との配合比は1/9~4/6が望ましい。前記配合比が1/9より低い場合はポリフッ化ビニリデンの有する耐候性を期待することができない。あるいは、アクリル樹脂の可とう性の欠如が問題となる。一方、4/6よりも大きい場合は耐候性は十分であるが、熱圧着時の温度が200℃以上必要なため、集電電極に用いた有機樹脂が過剰に架橋あるいは酸化劣化する問題が生じる。

【0034】また、200℃以上の熱圧着を実施しても熱可塑性は示しても光起電力素子あるいは表面フィルムとの密着性が不十分である。

【0035】本発明に用いられるアクリル樹脂としては特に限定されるものではないが、アクリル樹脂を構成する主なモノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート等である。充填材に可とう性が必要な場合はブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等を共重合することができる。アクリル樹脂の吸湿性を低下させるため、スチレンを共重合することも考えられる。

【0036】(硬質フィルム)本発明で用いられる硬質フィルムは特に厳密に定義するものではないが、熱変形

温度が70℃以上のフィルムであることが好ましい。例えば、熱変形温度はASTM-D648-56の4.6kg/cm²荷重時の変形温度で表現できる。硬質フィルム105に要求される特性としては、透明であり、耐候性に優れ、耐スクラッチ性を有することが挙げられる。本発明で好適に用いられる材料としてはポリエチレン、ポリスチレン、フッ素樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、セルロース系樹脂、ポリエステル、ポリアミド樹脂等が挙げられる。より好ましくはポリカーボネートおよびポリエステルに分類されるポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂である。とりわけ、ポリカーボネートは機械強度が高く、耐候性においても優れている。

【0037】また、機械強度をさらに高める方法としてフィルムの延伸が考えられる。特に2軸延伸されたフィルムは、引っ張り強さは未延伸の2~5倍増大し、初期弾性率、衝撃強さも著しく増大する。2軸延伸されたポリエチレンテレフタレートが非常に高い機械的強度を持つことは良く知られている。また、2軸延伸によって、透明性、使用温度範囲も改良されるので太陽電池モジュールの被覆材としては非常に適している。

【0038】(最表面の三フッ化エチレンビニル共重合体)本発明の最表面の共重合モノマーとしては、ビニルエーテルモノマーとビニルエステルモノマーに大別される。ビニルエーテルモノマーの側鎖としてはメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、2ブチル、タチャリーブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル基等が挙げられる。三フッ化塩化エチレン-ビニルとの共重合の場合は重合前のモノマーの仕込量に係わらず、ほぼ交合共重合されることが知られている。

【0039】一般に水酸基を有するモノマーを共重合し架橋することが知られている。水酸基を有するモノマーとしては2-ヒドロキシ(メタ)アクリレートがとりわけ好んで使用される。

【0040】共重合体を架橋する方法としてはイソシアネート、メラミンおよび有機過酸化物による架橋が可能である。

【0041】イソシアネートには芳香族系と脂肪族系に大別される。一般に無黄変型イソシアネートと呼ばれるタイプは脂肪族系が該当することが多い。具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添加メチレンビス(フェニルイソシアネート)等である。芳香族系で無黄変型としてはトリレンジイソシアネートがある。

【0042】上記のイソシアネートは単独で用いることも可能であるが、多価アルコールとアダクトあるいはブレポリマー等と称されるオリゴマーと使用されることが多い。すなわち、架橋反応が途中まで完了されているため、残りの架橋反応時間を短くできる。あるいは、高温で架橋した場合も分子量が大きいため、蒸発損失がな

10

20

30

40

50

い。また、分子量が大きいため人体に吸収される蒸気または皮膚からの吸収量が少なくなる等の安全の点でも有利である。

【0043】イソシアネートは塗料のポットライフの関係でそのまま使用されることは少なく、ブロッキング剤でイソシアネートの活性を封止することができる。

【0044】ブロッキング剤としては、フェノール系、アルコール系、活性メチレン系、メルカプタン系、サンアミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、亜硫酸塩系に分類できる。

【0045】フェノール系では、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノールがあり、アルコール系ではメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフルリルアルコール、シクロヘキサノール等が代表的である。

【0046】活性メチレン系ではマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチルがあり、メルカプタン系ではブチルメルカプタン、チオフェノール、tert-ドデシルメルカプタンである。

【0047】酸アミド系ではアセトアニリド、アセトアニジド、酢酸アミド、ベンズアミド等があり、イミド系ではコハク酸イミド、マレイン酸イミドである。

【0048】アミン系ではジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール、イミダゾール系ではイミダゾール、2-エチルイミダゾールである。

【0049】尿素系では尿素、チオ尿素、エチレン尿素、カルバミン酸塩系ではN-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン、イミン系ではエチレンジアミン、オキシム系ではホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、そして亜硫酸塩系では重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリが挙げられる。

【0050】（無機化合物紫外線吸収剤）紫外線吸収剤としては、有機化合物紫外線吸収剤がよく知られているが、有機化合物紫外線吸収剤は、熱による分解や、揮発といった問題があり、長期にわたる紫外線の遮蔽効果を望むことは難しい。そこで本発明では、無機化合物紫外線吸収剤を用いた。よく知られているベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール等の有機化合物紫外線吸収剤に比べ、無機化合物紫外線吸収剤は紫外線遮蔽特性、耐候性、長期安定性、耐熱性、及び安全性と優れた特徴を持っている。具体的な材料としては、酸化亜鉛、酸化チタ

ン、酸化イットリウム、酸化セリウムが挙げられる。

【0051】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】（実施例1）まず、アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池を製作する作成手順を図2を用いて説明する。

【0053】洗浄したステンレス基板201上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層（膜厚5000Å）とZnO層（膜厚5000Å）を順次形成する。ついで、プラズマCVD法により、SiH₄とPH₃とH₂の混合ガスからn型a-Si層を、SiH₄とH₂の混合ガスからi型a-Si層を、SiH₄とBF₃とH₂の混合ガスからp型微結晶μc-Si層を形成し、n層膜厚150Å/i層膜厚4000Å/p層膜厚100Å/n層膜厚100Å/i層膜厚800Å/p層膜厚100Åの層構成のタンデム型a-Si光電変換半導体層203を形成した。次に、透明導電層204として、In₂O₃薄膜（膜厚700Å）を、O₂雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着する事によって形成した。さらに、集電用のグリッド電極205を銀ペースト（デュボン社製商品番号#5007）のスクリーン印刷により形成し、光起電力素子を得た。光起電力素子の大きさは、30cm×15cmであり、この光起電力素子2枚を銅タブ（厚さ50μm）を介し銀ペースト（ケスル社製商品番号#220）で接着し直列接続した。さらに銅タブ（厚さ50μm）と銀ペースト（ケスル社製商品番号#220）を用いてステンレス基板より出力端子を取り付けた。もう一方の出力端子は、絶縁体208としてポリアミド樹脂（3M社製商品名カプトンフィルム、厚み50μm）を図2に示したように設け、銅タブ（厚さ50μm）と銀ペースト（ケスル社製商品番号#220）を用い接続した。次に最表層について述べる。

【0054】三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体（旭硝子製商品名ルミフロンLF710）100部、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製コロネート2513）18部、無機化合物紫外線吸収剤（多木化学製ニードラールW-100）1.5部、シリカ微粉末（デグサ製商品名アエロジル#300）30部及びキシレン80部を混合攪拌し塗料化を行った。硬質フィルムとしてポリカーボネートフィルム（三菱ガス化学社製商品名ユーピロン、100μm両面コロナ処理済み）を用い、上記塗料をカーテンコーター法で塗装した。塗膜の厚さは、およそ40μmとした。その後、120度30分間硬化を行う。

【0055】熱圧着の方法は、熱源を有するアルミ板（厚み20mm）を用いた。アルミ板を150℃に加熱し、ガルバリウム鋼板401（0.3mm厚）、裏面充填材402にEVAシート（MOBEY製、460μm

厚)、裏面絶縁体層403にナイロンフィルム(デュポン製ダーテック、70 μ m厚)、裏面充填材404にEVAシート(MOBEY製、460 μ m厚)、光起電力素子405、充填材406(電化製DXフィルム、300 μ m)、および前記の方法で積層したポリカーボネート/三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体407、408を順次重ね合わせ、その上に耐熱性シリコンゴムのシート(厚み3mm)を載せた。シール材としてOリングを用い、真空ポンプで太陽電池モジュール内部を10mmHgになるように減圧した。得られた太陽電池モジュールの表面硬度を鉛筆硬度で評価したところ4Hであった。被覆材の概略構成図を図4に示す。

【0056】上記の方法で作成した太陽電池モジュールを以下の試験方法で評価した。

【0057】(1)太陽電池の変換効率
作成した太陽電池モジュールの変換効率を測定した。

【0058】(2)耐候性
サンシャインウェザーメーターに太陽電池モジュールを投入し、光照射と降雨サイクルによって促進耐候性試験を行い、5000時間後の外観上の変化及び太陽電池性能を評価した。外観上の変化が無いものは○、変色等があるが使用に差し支えないものは△、剥がれや、反り等を生じた場合は×とした。

【0059】(3)温湿度サイクル
-40℃/1時間、85℃/85%RH/4時間の温湿度サイクル試験を20サイクル行い、試験後の太陽電池モジュールの外観上の変化を観察した。(1)と同様な方法で外観を評価した。

【0060】(4)耐スクラッチ性試験
外部からの引っかきに対する表面被覆材の保護能力が充分であるか否かを試験する「引っかき試験」(UL規格)である。この試験は、図に示したように鋼鉄製の刃を持った試験機を速度152、4mm/秒で、907gの荷重を加えながら太陽電池表面を動かすものである。この試験の合格判定としては、その後に高圧絶縁破壊試験を行い、その太陽電池モジュールにリーク電流が無ければ合格とされる。本発明の太陽電池モジュールの最も高い位置の銅タブ上を「引っかき試験」した。

【0061】以下に高圧絶縁破壊試験について説明する。まず、引っかき試験を行った太陽電池モジュールの陽極と陰極を短絡する。そのサンプルを電気伝導度が3500 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の溶液(界面活性剤商品名トリトンX-100、0.1%含有)に浸す。その際サンプルの出力端子は溶液に浸さないようにする。そして、「引っかき試験」で引っかいたところを10秒程こすり溶液側に電源の陰極を漬け、サンプルの出力端子に電源の陽極をつなぐ。電源より2000Vの電圧をかけ0.5 μ A未満の電流しか流れなかった場合を合格とする。表1には合格した場合を○とし、不合格の場合を×とした。さらに再現性に乏しい場合は○~×とした。

【0062】(5)難燃性

太陽電池モジュールの表面被覆材側にライターの炎を30秒間近づけ、炎を離れた後、自己消火する場合もしくは何ら変化のない場合を難燃性と判定した。難燃性の場合には○とし、自己消火しなかった場合は×とした。

【0063】(実施例2)実施例1に於いて、三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体に添加する紫外線吸収剤を、無機化合物紫外線吸収剤(多木化学製ニードラルW-100)に代えて有機化合物紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(アメリカンサイアナミッド製サイアソープUV-531)を使用した以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作成した。得られた太陽電池モジュールの表面硬度を鉛筆硬度で評価したところ4Hであった。被覆材の概略構成図を図5に示す。

【0064】(実施例3)実施例1に於いて、三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体に添加する無機化合物紫外線吸収剤(多木化学製ニードラルW-100)に代えて有機化合物紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(アメリカンサイアナミッド製サイアソープUV-531)を用い、最表面の三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体608(旭硝子製ルミフロンLF600)200部とした以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作成した。得られた太陽電池モジュールの表面硬度を鉛筆硬度で評価したところ2Hであった。被覆材の概略構成図を図6に示す。

【0065】(実施例4)第1の実施例において、三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体に添加する無機化合物紫外線吸収剤(多木化学製ニードラルW-100)に代えて有機化合物紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(アメリカンサイアナミッド製サイアソープUV-531)を用いて、最表面の三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体708(旭硝子製ルミフロンLF600)200部を用い、硬質フィルム707にPET(東レ製ルミラー、100 μ m)を用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作成した。得られた太陽電池モジュールの表面硬度を鉛筆硬度で評価したところ2Hであった。被覆材の概略構成図を図7に示す。

【0066】(実施例5)実施例1において、三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体に添加する無機化合物紫外線吸収剤(多木化学製ニードラルW-100)に代えて有機化合物紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(アメリカンサイアナミッド製サイアソープUV-531)を用いて、最表面の三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体808(旭硝子製ルミフロンLF600)200部を用い、硬質フィルム807にアクリルフィルム(三菱レーヨン製アクリブレ、100 μ m)を用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作成した。得られた太陽電池モジュール

の表面硬度を鉛筆硬度で評価したところ2Hであった。被覆材の概略構成図を図8に示す。

【0067】（実施例6）実施例1に於いて、三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体に添加する無機化合物紫外線吸収剤（多木化学製ニードラルW-100）に代えて有機化合物紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン（アメリカンサイアナミッド製サイアソープUV-531）を用い、最表面の三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体908（旭硝子製ルミフロンLF600）200部を用い、充填材906と10

としてEVA（ハイシート工業製、300 μ m）を使用した以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作成した。得られた太陽電池モジュールの表面硬度を鉛筆硬度で評価したところ2Hであった。被覆材の概略構成図を図9に示す。

【0068】（比較例1）前記同様に作成した光起電力素子の光入射面側に充填材1006としてEVAシート（MOBEY製、460 μ m厚）と最表面1007にETFEフィルム（デュポン製、テフゼル、38 μ m厚）を、裏面充填材1004にEVAシート（MOBEY 20製、460 μ m厚）、裏面絶縁体1003にナイロンフィルム（デュポン製ダーテック、70 μ m厚）、裏面充

填材1002にEVAシート（MOBEY製、460 μ m厚）、ガルバリウム鋼板1001（0.3mm厚）を重ね、実施例1と同様な方法でラミネーションし太陽電池モジュールを作成した。概略構成図を図10に示す。

【0069】（比較例2）比較例1と同様な被覆構成で光入射面側の充填材のEVAシート（MOBEY460 μ m厚）を二層1107、1106として実施例1と同様な方法でラミネーションし太陽電池モジュールを作成した。概略構成図を図11に示す。

【0070】（比較例3）前記同様に作成した光起電力素子の光入射面側を充填材1206にEVAシート（MOBEY、460 μ m厚）、補強材1207としてクレーンガラス（クレーンガラス製クレーンガラス230）、充填材1208にEVAシート（MOBEY、460 μ m厚）、最表面1209にETFEフィルム（デュポン製テフゼル、38 μ m厚）として実施例1と同様な方法でラミネーションした。概略構成図を図12に示す。

【0071】上記実施例と比較例における太陽電池モジュールの評価結果について表1に示す。

【0072】

【表1】

	初期変換効率	耐候性	温湿度 サイクル	耐スクラッチ性	難燃性
実施例1	8.0	○	○	○	○
実施例2	8.0	△	○	○	○
実施例3	8.0	△	○	○	○
実施例4	8.0	△	△	○	○
実施例5	8.0	△	○	○	○
実施例6	8.0	△	△	○	○
比較例1	8.0	×	△	×	×
比較例2	8.0	×	△	○～×	×
比較例3	8.0	×	△	○	×

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、太陽電池モジュールの光入射側表面を三フッ化塩化エチレン-ビニル共重合体を被覆することにより、耐候性が向上する。また、三フ

ッ化塩化エチレン-ビニル共重合体に無機化合物からなる紫外線吸収剤を含有させることにより、光起電力素子の被覆材の紫外線による劣化を防ぐことができる。さらに、フッ素樹脂を用いた充填材の使用により耐候性が向

上する。硬質フィルムの使用により、耐スクラッチ性が向上し安全性が高まる。三フッ化塩化エチレンービニル共重合体の表面硬度を鉛筆硬度で2H～4Hにすることにより耐スクラッチ性が向上し、傷からモジュールを守ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池モジュールを適用した第1の実施例の概略断面図である。

【図2】図1の太陽電池モジュールで使用する、光起電力素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図3】従来の太陽電池モジュールの一例を示す概略断面図である。

【図4】実施例1の太陽電池モジュールの被覆材例の概略断面図である。

【図5】実施例2の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図6】実施例3の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図7】実施例4の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図8】実施例5の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図9】実施例6の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図10】比較例1の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図11】比較例2の太陽電池モジュールの概略断面図である。

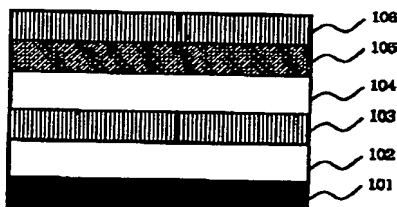
【図12】比較例3の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図13】引っかき試験に用いた試験機を示した説明図である。

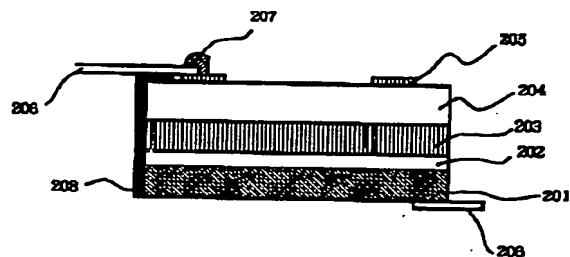
【符号の説明】

- 101, 304 絶縁体層、
 102, 104, 302 充填材層、
 103, 303, 405, 505, 605, 705, 805, 905, 1004, 1105, 1205 光起電力素子、
 105, 407, 507, 607, 707, 807, 907 硬質フィルム、
 106, 408, 508, 608, 708, 808, 908 三フッ化塩化エチレンービニル共重合体、
 201 導電性基板、
 202 裏面反射層、
 203 半導体光活性層、
 204 透明導電層、
 205 集電電極、
 206 出力端子、
 207 半田、
 208 絶縁体、
 301 ガラスまたは耐候性樹脂、
 401, 501, 601, 701, 801, 901, 1001, 1101, 1201 支持板、
 402, 404, 406, 502, 504, 506, 602, 604, 606, 702, 704, 706, 802, 804, 806, 902, 904, 906, 1002, 1005, 1102, 1104, 1106, 1107, 1202, 1204, 1206 充填材、
 403, 503, 603, 703, 803, 903, 1003, 1103, 1203 裏面絶縁フィルム、
 1006, 1108, 1208 ETFEフィルム、ETFEフィルム、
 1207 クレーンガラス。

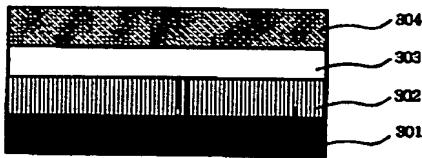
【図1】



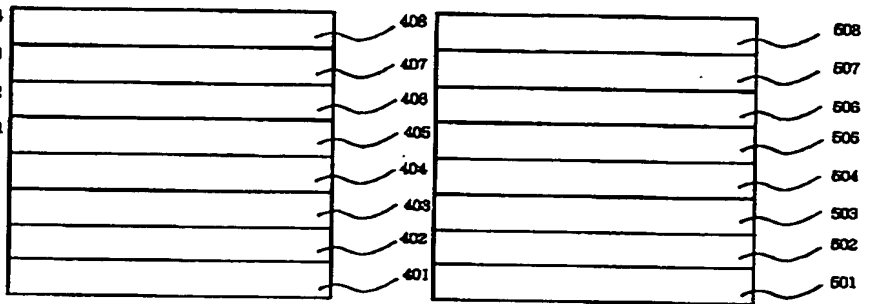
【図2】



【図3】

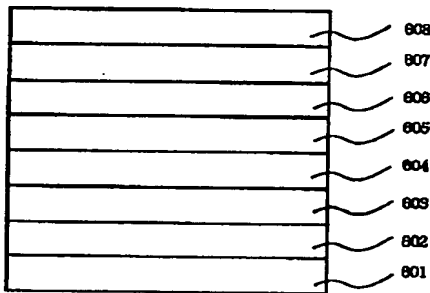


【図4】

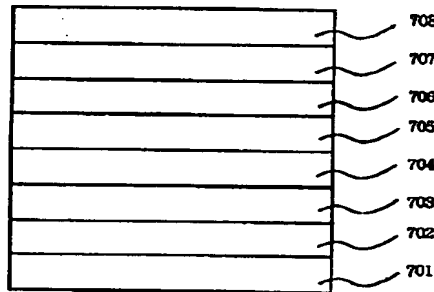


【図5】

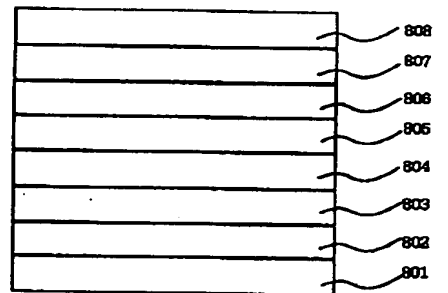
【図6】



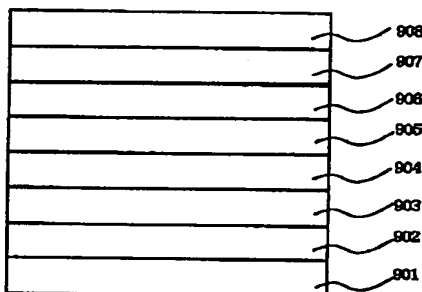
【図7】



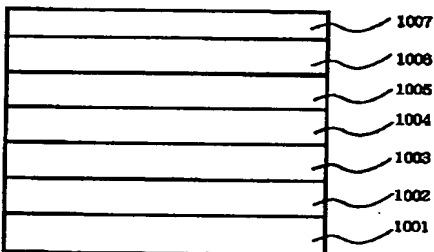
【図8】



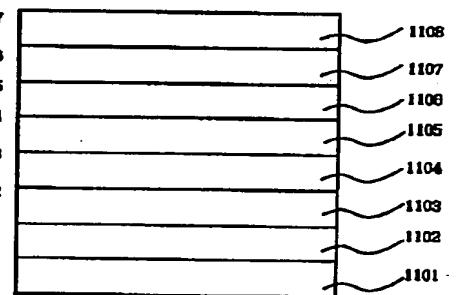
【図9】



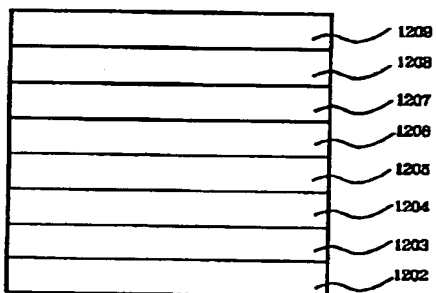
【図10】



【図11】

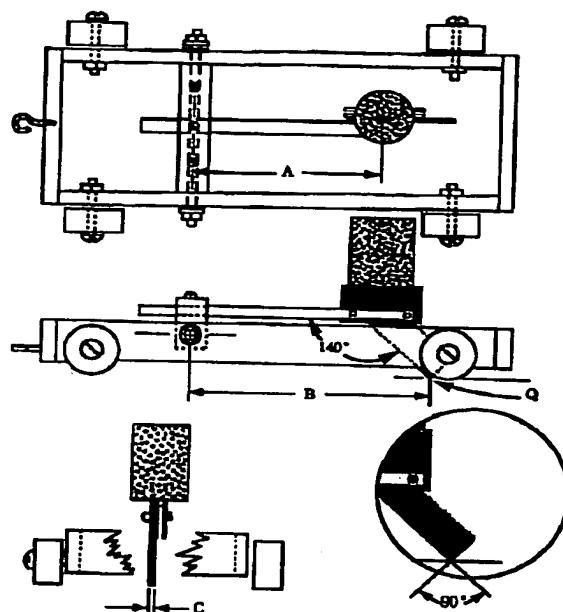


【図12】



【図13】

引っかけ試験機



フロントページの続き

(72) 発明者 片岡 一郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
 ン株式会社内